

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09083016 A

(43) Date of publication of application: 28.03.97

(51) Int. Cl.

H01L 33/00

H01L 21/205

H01S 3/18

(21) Application number: 07237501

(22) Date of filing: 18.09.95

(71) Applicant: NICHIA CHEM IND LTD

(72) Inventor: NAGAHAMA SHINICHI  
IWASA SHIGETO  
NAKAMURA SHUJI

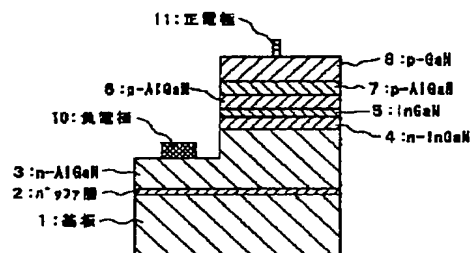
## (54) METHOD FOR GROWING NITRIDE SEMICONDUCTOR

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance the crystallinity of nitride semiconductor by growing a layer of Al-Ga-N having inclining composition where the composition of Al decreases gradually on an SiC substrate and then growing an In-Al-Ga-N based nitride semiconductor thereon.

**SOLUTION:** AlN 2 is deposited on one side of a 6H-SiC substrate and an  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  (0.2 ≤ x ≤ 1) layer 3 is formed thereon while inclining the composition such that x decreased sequentially. A nitride semiconductor represented by a formula  $\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$  (0.2a, 0.2b, a+b ≤ 1), more sepecifically, a nitride semiconductor comprising an n-type  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  layer 4 and an  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  layer 5 is the formed. Subsequently, an Mg doped p-type  $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  layer 6, an Mg doped p-type  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  layer 7, and an Mg doped p-type GaN layer 8 are formed thereon. Finally, etching is performed until the inclining composition n-AlGaIn layer 3 is exposed and provided with negative and positive electrodes 10, 11.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} (0 \leq x \leq 1)$ 

I

 $\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N} (0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1)$ 

II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-83016

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl.\*

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

21/205

21/205

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平7-237501

(22) 出願日

平成7年(1995)9月18日

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 長濱 慎一

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 岩佐 成人

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 中村 修二

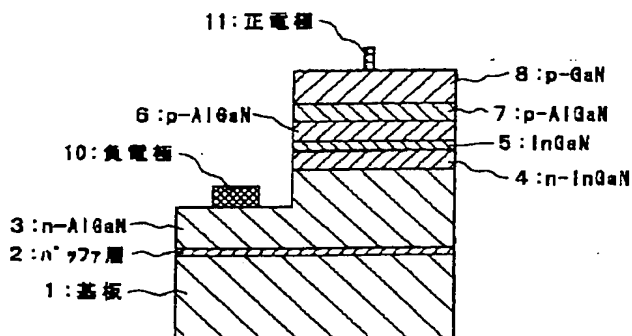
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体の成長方法

(57) 【要約】

【目的】 基板の上に成長させる窒化物半導体の結晶性を向上させ、信頼性に優れたLED、LD等を実現する。

【構成】 気相成長法により、 $\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$  ( $0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$ ) で示される窒化物半導体を基板上にエピタキシャル成長させる方法において、基板にSiCを使用し、そのSiC基板の上にX値が順次小さくなるように組成傾斜した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 層を成長させ、その $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の上に窒化物半導体を成長させることにより、窒化物半導体の格子不整合による歪みを緩和して結晶性を飛躍的に向上させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相成長法により、 $\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$  ( $0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$ ) で示される窒化物半導体を基板上にエピタキシャル成長させる方法において、基板にSiCを使用し、そのSiC基板の上にX値が順次小さくなるように組成傾斜した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) 層を成長させ、その $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の上に前記窒化物半導体を成長させることを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

【請求項2】 前記 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層と基板との間にAlN層を成長させることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体の成長方法。

【請求項3】 前記 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は、X値が互いに異なる層が積層された多層膜よりなることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の窒化物半導体の成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は気相成長法により窒化物半導体 $\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$  ( $0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$ ) の結晶を基板上に成長させる方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 窒化物半導体は有機金属気相成長法(MOVPE)、分子線気相成長法(MBE)、ハライド気相成長法(HDVPE)等の気相成長法により基板上にエピタキシャル成長される。一般に化合物半導体をエピタキシャル成長させるには、化合物半導体と格子定数が一致した基板を用いると結晶性の良いものが得られることが常識であるが、窒化物半導体には格子整合する基板がないため、現在格子定数で13%もの差があるサファイア基板の上に成長されるのが常であった。

【0003】 サファイア基板の場合、窒化物半導体を成長させる前にまずサファイア基板上にAlN、GaNよりなるバッファ層を成長させ、そのバッファ層の上に窒化物半導体を成長することが知られている。例えば特公昭59-48794号、特公平4-15200号公報にはAlNをバッファ層とする方法が記載され、また特開昭60-173829号、平4-297023号公報にはGaNをバッファ層とする方法が記載されている。その中でも特開平4-297023号による方法は現在実用化されている窒化物半導体LEDの基幹技術の一つとなっている。

【0004】 その他窒化物半導体を成長させる基板にはZnS(特開平4-68579)、MnO(特開平4-209577)、ZnO(特開平4-236477)、SiC(特開平4-223330)等数々提案されており、特に特開平4-223330号公報にはSiC基板表面にSiCバッファ層を形成し、このバッファ層の上に窒化物半導体を成長させる技術が示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 現在、サファイア基板の上に成長された窒化物半導体で、青色LED、青緑色LED等が実用化されているが、将来、さらに高輝度で信頼性に優れたLED、またLDのような高度な発光デバイス等を実現するためには、窒化物半導体の結晶性をさらに向上させる必要がある。従って本発明はこのような事情を鑑みて成されたもので、その目的とするところは基板の上に成長させる窒化物半導体の結晶性を向上させ、信頼性に優れたLED、LD等を実現することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の窒化物半導体の成長方法は、気相成長法により $\text{In}_a\text{Al}_b\text{Ga}_{1-a-b}\text{N}$  ( $0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$ ) で示される窒化物半導体を基板上にエピタキシャル成長させる方法において、基板にSiCを使用し、そのSiC基板の上にX値が順次小さくなるように組成傾斜した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) 層を成長させ、その $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の上に前記窒化物半導体を成長させることを特徴とする。

【0007】 本発明の成長方法において、気相成長法には先にも述べたように、例えばMOVPE法、MBE法、HDVPE法等が採用できるが、好ましくはMOVPE法で成長させることにより結晶性の良い半導体層が得られる。

【0008】 また基板のSiCは単結晶のSiC基板を利用する。SiCには4H、6H、3C等数々の結晶構造があるが特に限定するものではない。好ましくは6H-SiCの(0001)面、3C-SiCの(111)面の上に成長させることにより結晶性の良い窒化物半導体を得られる。

【0009】 組成傾斜した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層とはAl混晶比がSiC基板より離れるに従って少なくなるように構成した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層であり、この $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は単一層で組成傾斜するように構成しても良いし、また後に述べるように複数の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を積層した多層膜で構成して、各層の構成をSiCより離れるに従ってAl混晶比を少なくした $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ としても良い。

【0010】  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は5nm~5μmの膜厚で成長することが望ましく、さらに好ましくは5nm~3μmに調整する。5nmよりも薄いと組成傾斜した層が形成しにくく、また2μmよりも厚いと $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層自身にクラックが入りやすくなるからである。また組成傾斜させた $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の最表面はGaNとすることがさらに望ましい。GaNとすると、その上に成長する窒化物半導体層の結晶性が特に良くなる。

【0011】 次に本発明の成長方法は前記 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層と基板との間にAlN層を成長させることを特徴とする。このAlN層を成長させることにより、その上の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の結晶性がさらに良くなる。従ってA

$1 \times \text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の上に成長する窒化物半導体層の結晶性も良くなる。 $\text{AlN}$ 層の膜厚は $1 \text{ nm} \sim 0.1 \mu\text{m}$ の膜厚で形成することが望ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ よりも厚いと $\text{AlN}$ 層自身にクラックが入りやすくなるので、その上に結晶性の良い $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層が成長しにくい。 $\text{AlN}$ 層の成長条件は通常の気相成長法の条件で成長できる。例えばMOVPE法であれば、 $400^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲内に加熱された $\text{SiC}$ 基板の表面に、 $\text{Al}$ を含む有機金属ガスと、窒素の水素化物とを供給することにより成長できる。この場合、 $900^\circ\text{C}$ 以下で成長された $\text{AlN}$ はアモルファスの $\text{AlN}$ を含む結晶となり、約 $900^\circ\text{C}$ 以上で成長された $\text{AlN}$ は単結晶に近い結晶となるが、いずれの場合においても、その $\text{AlN}$ 層の上に結晶性の良い $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層が成長可能である。

【0012】次に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は $x$ 値が互いに異なる層が積層された多層膜よりなることを特徴とする。つまり $\text{SiC}$ 基板側に $\text{Al}$ 混晶比が大きい $\text{AlGaN}$ 層を形成し、その上に $\text{Al}$ 混晶比が小さい $\text{AlGaN}$ 層を形成し、次第に $\text{Al}$ 組成比の小さい $\text{AlGa}$ 層を積層した多層膜とする。多層膜は何層積層しても特に問題はないが、前記のように $\text{AlGaN}$ 層の総膜厚は $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲に調整することが望ましい。

【0013】

【作用】 $\text{SiC}$ 基板上に組成傾斜した $\text{AlGaN}$ 層を形成すると、その $\text{AlGaN}$ 層が基板との格子不整合に起因する転位、歪み等を減少させることができる。これは $\text{Al}$ 混晶比の多い $\text{AlGaN}$ 層が $\text{SiC}$ の格子定数に近いからであると推察できる。従って、組成傾斜した $\text{AlGaN}$ 層を成長させる前に $\text{AlN}$ 層を一番先に成長させると、 $\text{AlGaN}$ の結晶性が良くなる。しかも順に $\text{Al}$ 混晶比を減少させることにより、最初に形成した $\text{Al}$ 混晶比の大きい $\text{AlGaN}$ 層の格子欠陥が次第に緩和されて、結晶性の良い $\text{AlGaN}$ 層が次第に成長されるのである。結晶性のよい $\text{AlGaN}$ 層が成長できると、その上に成長させる窒化物半導体は先に形成した $\text{AlGaN}$ 層が格子整合基板となるので、窒化物半導体の結晶性が飛躍的に向上する。

【0014】

【実施例】以下、MOVPE法による本発明の成長方法について述べる。

【0015】 $1050^\circ\text{C}$ に加熱された $6\text{H-SiC}$ 基板の(0001)面に、水素ガスをキャリアガスとして、 $\text{TMA}$  (トリメチルアルミニウム) とアンモニアガスを供給し、 $\text{AlN}$ よりなる薄膜を $50 \text{ nm}$ の膜厚で成長させる。この $\text{AlN}$ 薄膜は $400^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で成長可能であり、前記のようにおよそ $900^\circ\text{C}$ 以下で成長させるとアモルファスの $\text{AlN}$ を含む結晶が成長し、 $900^\circ\text{C}$ 以上で成長させると単結晶の $\text{AlN}$ 薄膜が成長する傾向にあるが、アモルファスの $\text{AlN}$ 薄膜、単結晶の $\text{AlN}$ 薄膜、いずれを成長させてもよい。

【0016】続いて、基板を $1050^\circ\text{C}$ に保持したまま、 $\text{TMA}$ ガスに加えて、 $\text{TMG}$  (トリメチルガリウム) ガスを徐々に流し、組成傾斜した $\text{AlGaN}$ 層を成長させる。 $\text{TMG}$ および $\text{TMA}$ のガス流量はマスフローコントローラにより制御し、 $\text{TMG}$ のガスのガス流量を時間の経過と共に徐々に多くし、同時に $\text{TMA}$ ガスの流量を徐々に少なくして、 $\text{TMG}$ ガスと $\text{TMA}$ ガスの合計のガス量を常時ほぼ同一に調整して $\text{AlGaN}$ 層を成長させる。そして最後に $\text{TMA}$ ガスを止めて $\text{GaN}$ 層が成長するようにする。以上のようにして組成傾斜した $\text{AlGaN}$ 層を $2 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。なお傾斜組成 $\text{AlGaN}$ 層は最上層が $\text{GaN}$ となるようにしたが、特に傾斜組成していれば最上層を $\text{GaN}$ とする必要はない。好ましくは最上層は $x$ 値が $0.5$ よりも小さい $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層、さらに好ましくは $0.3$ 以下とする方が、その $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層の上に結晶性の良い窒化物半導体層を成長できる。

【0017】続いて、 $\text{TMA}$ ガスを完全に止め、 $\text{TMG}$ ガス、アンモニアガスで $1050^\circ\text{C}$ にて $\text{GaN}$ 層を $3 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。

【0018】成長後基板を取り出し、得られた $\text{GaN}$ 層の結晶性を評価するためダブルクリスタルX線ロッギングカーブの半値幅 (FWHM: Full Width at Half Maximum) を測定したところ、 $1.5$ 分と非常に結晶性に優れていることが判明した。またホール測定装置で結晶の移動度を測定したところ、 $900 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ と優れた値を示した。なおFWHMは小さいほど結晶性が良いと評価でき、移動度は大きいほど結晶性がよいと評価できる。例えばサファイア基板上に $\text{GaN}$ をパッファ層として成長したノンドープの $\text{GaN}$ 単結晶層で3分～5分であり、また移動度は $500 \sim 600 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ の範囲である。

【0019】【実施例2】実施例1において、 $\text{SiC}$ 基板の上に $\text{AlN}$ 薄膜を成長させない他は同様にして $\text{GaN}$ 層を成長させたところ、FWHMは2分、移動度 $800 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であり、実施例1に比較して若干結晶性が劣っていた。

【0020】【実施例3】実施例1において、 $\text{AlN}$ 薄膜成長後、温度を $1050^\circ\text{C}$ に保持したまま、 $\text{TMG}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{TMG}$ のガス流量を調節して、まず $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$ 層を $0.2 \mu\text{m}$ 成長させる。続いて $\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{N}$ 層を $0.2 \mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 層を $0.2 \mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ 層を $0.2 \mu\text{m}$ 、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ 層を $0.2 \mu\text{m}$ の順に9層積層して、組成傾斜した $\text{AlGaN}$ 多層膜を $1.8 \mu\text{m}$ の膜厚で成長する。後は実施例1と同様にして $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ 層の上に $\text{GaN}$ 層を $2 \mu\text{m}$ 成長したところ、得られた $\text{GaN}$ 層の結晶性は、実施例1とほぼ同一の値を示した。

【0021】【実施例4】実施例1において、傾斜組成させた $\text{AlGaN}$ 層を成長させた後、同じく温度を $10$

50℃に保持しながら、TMA、TMG及びアンモニアガスでAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層を2μm成長させる。このAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層のFWHMは2分、移動度は800cm<sup>2</sup>/V・secであり、AlGa<sub>0.8</sub>Nとしては非常に結晶性がよいことを示している。

【0022】〔実施例5〕図1は本発明の方法により得られたレーザ素子の構造を示す模式的な断面図である。以下実施例5をこの図面を元に説明する。

【0023】厚さ500μmの6H-SiC基板1の(0001)面に、AlN薄膜2を50nm、AlN～Ga<sub>0.8</sub>Nまで組成傾斜させたn型AlGa<sub>0.8</sub>N層3を2μmの膜厚で実施例1と同様にして積層する。なお、組成傾斜AlGa<sub>0.8</sub>N層3は好ましいn型とするためにSiをドーピングしており、Si源としてシランガスを原料ガスと同時に流しながらドーピングして成長した。

【0024】次に基板の温度を800℃にして、原料ガスにTMI（トリメチルインジウム）ガス、TMG、アンモニア、シランガスを用い、n型In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N層4を0.1μmの膜厚で成長した。

【0025】続いてTMIの流量を多くして、活性層としてノンドープIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層5を2nmの膜厚で形成して、単一量子井戸構造となるようにした。

【0026】次にTMIを止め、基板の温度を1050℃にして、原料ガスにTMG、TMA、アンモニア、p型不純物ガスとしてCp<sub>2</sub>Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgドーピングp型Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層6を0.1μm成長した。

【0027】続いてTMAの流量を多くして、Mgドーピングp型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N層7を0.1μm成長した。

【0028】最後にTMAを止め、Mgドーピングp型Ga<sub>0.85</sub>N層8を0.5μm成長した。

【0029】以上のようにして窒化物半導体層を積層したウェーハを反応容器から取り出し、エッチング装置にて最上層のp-GaN層8より、組成傾斜n-AlGa<sub>0.8</sub>N層3が露出するまでエッチングを行う。エッチング後、露出したn-AlGa<sub>0.8</sub>N層3に負電極10を設け、最上層のp-GaN層にストライプ状の正電極11を設けた。

【0030】電極設置後、正電極のストライプに対して垂直な方向でウェーハを劈開し、その劈開面に常法に従って誘電体多層膜よりなる反射膜を形成してレーザ素子とする。図1はそのストライプ状の正電極11に垂直な方向で劈開した素子の断面図を示している。なおこのレーザ素子は、しきい値電流密度500mA/cm<sup>2</sup>において、室温でレーザ発振を示し、出力5mWであった。これは組成傾斜したAlGa<sub>0.8</sub>N層の上に成長した窒化物半

導体の結晶性が良く、さらに基板の劈開性による共振面の形成が容易であったことによる。

【0031】このレーザ素子は以下の利点がある。まず第一に基板にSiCを用いた場合、SiC基板は導電性を有しているため通常の負電極はSiC基板に接して設けられる。つまり正電極と負電極とが対向した状態とされる。しかし、SiCと窒化物半導体とはヘテロエビである。従ってSiCと窒化物半導体層との界面にヘテロエビに起因する障壁が存在するため、素子のV<sub>f</sub>（順方向電圧）が上昇する。一方、本発明によるレーザ素子はSiCという導電性基板を使用したにも関わらず、負電極を基板側に設けず、敢えて窒化物半導体をエッチングして同一面側に設けた構造としている。従って、電流がSiCと窒化物半導体層との界面を流れないので、V<sub>f</sub>の上昇を抑制できる。第二に組成傾斜させたAlGa<sub>0.8</sub>N層3は1μm以上と厚く成長させることにより、負電極を形成するためのコンタクト層、及び活性層の発光を閉じこめるためのクラッド層にもなる。さらに第三にSiCは従来のサファイア基板と異なり劈開性を有している。このためSiCの劈開性を利用すれば、窒化物半導体の劈開面をレーザ素子の光共振面とするのに非常に都合がよい。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように本発明の方法によると、結晶性の良い窒化物半導体層が得られる。例えば結晶のホール測定において、移動度が900cm<sup>2</sup>/V・secという値は窒化物半導体では非常に優れた値である。また本発明によると結晶性の良い窒化物半導体を得られるため、実施例5のように発光素子を作成した場合、発光出力の高い素子を得ることができ、その産業上の利用価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る方法により得られた窒化物半導体レーザ素子の構造を示す模式断面図。

【符号の説明】

- 1・・・SiC基板
- 2・・・AlN薄膜
- 3・・・Siドーピングn型AlGa<sub>0.8</sub>N層
- 4・・・Siドーピングn型In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N層
- 5・・・ノンドープIn<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N活性層
- 6・・・Mgドーピングp型Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N層
- 7・・・Mgドーピングp型Al<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N層
- 8・・・p型Ga<sub>0.85</sub>N層
- 10・・・負電極
- 11・・・正電極

【図1】

